

1/1 WPAT - ©Derwent

- AN** - 1996-477100 [47]
- XA** - C1996-149039
- XP** - N1996-402312
- TI** - Electrochemically reducing vat dye using carbon or graphite felt cathode - which is lighter and cheaper and gives higher current than planar metal cathode, useful esp. for reducing indigo formed in dye bath.
- DC** - E24 F06 J03 X16
- PA** - (BADI) BASF AG
- IN** - FREDE M; PUETTER H; ROSKE E
- NP** - 2
- NC** - 22
- PN** - WO9632445 A1 19961017 DW1996-47 C09B-067/30 Ger 13p *
AP: 1996WO-EP01336 19960327
DSNW: CA CN JP KR US
DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
- DE19513839-A1 19961017 DW1996-47 C25D-003/04 3p
AP: 1995DE-1013839 19950412
- PR** - 1995DE-1013839 19950412
- CT** - DE-235955; DE4218399; FR2265901; FR-379041; WO9015182; WO9423114 1.Jnl.Ref
- IC** - C09B-067/30 C25D-003/04 C09B-007/00 C25B-003/04 D06P-001/22
- AB** - WO9632445 A
In the electrochemical redn. of vat dyes in aq. soln. in the presence of a mediator system, carbon or graphite felt is used as cathode material.
USE - Used for reducing indigo and in vat dyeing of textile fibres (both claimed), also suitable for other indanthrene dyes, e.g. 'Indanthrene Blue' GC (RTM), phthalocyanine and naphthalene dyes and esp. 'Hydron Blue' BR (RTM), and is esp. useful for oxidising indigo formed in leuco-indigo dyebaths by contact with air during dyeing.
ADVANTAGE - These cathodes are much lighter and cheaper than metal electrodes having similar surface area and give much higher currents than planar electrodes of the same area or mass. If the redn. potential for a Fe(II/III) complex mediator is exceeded, the electrodes do not cause irreversible destruction of the mediator, in contrast to metal electrodes. The cathodes are easily disposed of by combustion. (Dwg.0/0)
- MC** - CPI: E22-E02 E23-B E25-E02 F03-F23 J03-B J03-B01
EPI: X16-E01E

THIS PAGE BLANK (USPTO)

UP - 1996-47

UE - 1996-47

THIS PAGE BLANK (USPTO)



99B-002
AO

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: C09B 67/30, D06P 1/22, C25B 3/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/32445 <i>1 no US</i>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Oktober 1996 (17.10.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01336		(81) Bestimmungstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 27. März 1996 (27.03.96)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 195 13 839.2 12. April 1995 (12.04.95) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): FREDE, Markus [DE/DE]; Greifswalder Strasse 5, D-69214 Eppelheim (DE). ROSKE, Eckhard [DE/DE]; Hillensheimer Strasse 4, D-67071 Ludwigshafen (DE). PÜTTER, Hermann [DE/DE]; Haardter Strasse 1a, D-67433 Neustadt (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			

(54) Title: **PROCESS FOR THE ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF VAT DYES**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN REDUKTION VON KÜPENFARBSTOFFEN**

(57) Abstract

A process for the electrochemical reduction of vat dyes in aqueous solution in the presence of a mediator system in which carbon or graphite felt is used as the cathode material.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur elektrochemischen Reduktion von Küpenfarbstoffen in wässriger Lösung in Gegenwart eines Mediatorsystems, indem man Kohle- oder Graphitfilz als Kathodenmaterial verwendet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estonien	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Verfahren zur elektrochemischen Reduktion von Küpenfarbstoffen**Beschreibung****5**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur elektrochemischen Reduktion von Küpenfarbstoffen in wäßriger Lösung in Gegenwart eines Mediatorsystems.

10 Die WO-A 90/15182 und die WO-A 94/23114 lehren ein Verfahren zum Färben cellulosehaltigen Textilmaterials mit Indigo, in dem Leukoindigo in wäßriger Lösung verwendet wird. Nach der Lehre dieser Schriften kann der während des Färbens durch Luftkontakt oxidierte Anteil des Leukoindigos in der Färbeflotte unter Ver-

15wendung eines Mediatorsystems elektrochemisch reduziert werden. Als Elektrodenmaterialien dienen Metalle wie Kupfer, Titan, Blei sowie Edelstahl. Dieses Verfahren ermöglicht eine optimale Ausnutzung des in der Färbeflotte vorhandenen Farbstoffs.

20 Die Umsetzung des Verfahrens in den technischen Maßstab erfordert die Verwendung großer Elektrodenflächen, um trotz der üblicherweise geringen Konzentration des oxidierten Farbstoffs und des Mediators eine akzeptable Stromdichte zu realisieren. Neben dem hohen Gewicht der Elektroden besteht dabei die Gefahr einer un-
25 gleichmäßigen Potentialverteilung.

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, das die genannten technischen Probleme vermeidet.

30 Demgemäß wurde das oben beschriebenen Verfahren gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Kohle- oder Graphitfilz als Kathodenmaterial verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf Küpenfarbstoffe angewendet werden, d.h. auf Farbstoffe, die vor dem Aufziehen auf eine Textilfaser durch Reaktion aus einer wenig oder nicht wasserlöslichen Form in die wäßrige Färbeflotte überführt werden. Typische Vertreter dieser Stoffklasse sind Indanthrenfarbstoffe wie Indanthrenblau®GC, Phthalocyanin- und Naphthalinfarbstoffe, besonders hervorzuheben ist aber Indigo und Hydronblau®BR.

Die Konzentration der Küpenfarbstoffe in typischen Färbefloten liegt im allgemeinen bei 0,1 bis 2 Gew.-%, je nach gewünschter Farbtiefe.

2

Als Mediatoren eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren reversible anorganische und organische Redoxsysteme, deren Redoxpotential kathodischer als das für die Reduktion der Küpenfarbstoffe notwendige Potential liegt (-600 mV für Indigo).

5

Beispiele für geeignete organische Mediatoren sind chinoide Verbindungen wie Anthrachinonsulfonsäuren und Hydroxyanthra-chinone wie Avinsäure. In der Regel werden Konzentrationen von $0,5 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$, bevorzugt um $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol organischer 10 Mediator/l Färbebad verwendet.

Beispiel für geeignete anorganische Mediatoren sind Übergangsmetallkomplexe. Bevorzugt ist hier ein System aus Eisen (II/ III)/Trialkanolamin/Natronlauge. Als Eisenverbindung dient bevorzugt Eisensulfat. Als Alkanolamin ist Tri(iso-propanol)amin, besonders aber Triethanolamin zu nennen. Übliche Konzentrationen in Färbebädern liegen bei 0,2 bis 2, bevorzugt 0,4 bis 0,8 g FeSO₄/l Färbebad. Die Molverhältnisse des Trialkanolamins zur Eisenkomponente liegen in der Regel bei 5 : 1 bis 15 : 1 mol/mol, die des 20 Natriumhydroxids zur Eisenkomponente bei 15 : 1 bis 40 : 1 mol/mol.

In der Regel ist ein technisches Färbebad durch Zusatz von 0,1 bis 3 Gew.-% Natriumhydroxid basisch gestellt.

25

Als Kathodenmaterial im erfindungsgemäßen Verfahren wird Kohle- oder Graphitfilz verwendet. Dieser Filz ist handelsüblich, beispielsweise als Isoliermatten für Hochöfen. Er wird z.B. aus Fasern aus Polyacrylnitril oder Viskose durch Temperung hergestellt, wobei je nach Temperbedingungen Kohle- oder Graphitfilz gebildet wird. Der Filz kann zur Verwendung als Elektrodenmaterial in einem Metallrahmen befestigt werden, über den dann die Stromzufuhr erfolgt. Als Anodenmaterialien kommen Graphit, Platin, Titan und Mischoxidelektroden, bevorzugt aber Edelstähle 35 (RA₂, RA₄) in Betracht.

Die Temperatur während der Reaktion kann 20 bis 90°C, bevorzugt 20 bis 40°C betragen.

40 Das Potential kann zwischen -600 bis -1100 mV gewählt werden, bevorzugt wird -700 bis -800 mV zur Reduktion von Indigo, gemessen gegen eine Standardkalomelelektrode.

Als Zellen für die elektrochemische Reduktion kommen handelsübliche Elektrolyse-Zellen in Betracht, die als einfache oder als Multikathodenzenlen ausgeführt sein können. Bevorzugt werden geteilte Elektrolysezellen, wobei Diaphragmen, semipermeable Mem-

branen, insbesondere Ionenaustauschermembranen wie Nafion® zur Kompartimentierung dienen.

Bevorzugt ist eine Ausführungsform der Erfindung, in der der Großteil des zur Färbung verwendeten Indigos durch katalytische Hydrierung - beispielsweise an Raney-Nickel als Katalysator - reduziert wird (s. WO-A 94/23114). Die so erhaltenen Leukoindigo-lösungen werden dem Färbebad zugeführt, wobei sie im Färbe Prozeß an der Färbebadoberseite durch Luftkontakt teilweise oxidiert werden. Dieser Teil des Indigos, der nicht als Pigment auf das Garn aufzieht, kann bevorzugt erfindungsgemäß elektrochemisch reduziert werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Kathoden aus Kohle- oder Graphitfilz sind wesentlich leichter und preiswerter in der Anschaffung als Metallelektroden vergleichbarer Oberfläche. Die Stromstärke kann gegenüber planaren Elektroden gleicher Grundfläche oder gleichen Gewichts vervielfacht werden.

Bei Überschreiten des Reduktionspotentials für einen Fe(II)/III-Komplex-Mediator wird im Gegensatz zu Metallelektroden an Kohle- oder Graphitelektroden keine irreversible Zerstörung des Mediators beobachtet. Schließlich sind die Kathoden durch Verbrennung leicht entsorgbar.

25

Beispiel

Die folgenden Beispiele wurden in einer durch eine Nafion®-Membran geteilten Elektrolysezelle mit Anoden- und Kathodenkreislauf durchgeführt. Die Anode mit den Maßen 200 x 100 x 3 mm und einer planen Fläche von 2 dm² bestand aus RA4 1,4571 (Edelstahl). Die Kathode mit identischen Flächenmaßen wurde in verschiedenen Materialausführungen eingesetzt. Zur Messung des Kathodenpotentials mittels eines Voltmeters war eine Ag/AgCl-Referenzelektrode installiert. Die Messung des Potentials in Lösung erfolgte über eine Pt-Meßelektrode.

Herstellung der Mediatorlösung

40 40 g Fe₂(SO₄)₃ · 5-6 H₂O wurden in 200 ml Wasser gelöst, 120 g NaOH wurden in 120 ml Wasser gelöst. Zur Natronlauge wurden 160 g Triethanolamin (in Beispiel 3 Tri(iso-propanol)amin) und die Eissensulfatlösung gegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurde mit Wasser auf 1 l aufgefüllt.

45

4

Der Anodenkreis enthielt 172 g Mediatorlösung und 1028 g Wasser, der Kathodenkreis 358 g Mediatorlösung, 2142 g Wasser sowie 2,5 g Indigo. Bei 20°C wurden beide Kreise umgepumpt.

5 Tabelle

	Beispiel	Kathode	Stromdichte [mA/cm ²]	Stromstärke [A]	Werkstoff- gewichts- verhältnis
10	1	Kohlefilz	30,0	6,0	8
	2	Graphitfilz	11,4	2,3	2
	3	Kohlefilz	9,4	1,9	2
15	Vergleichs- beispiele				
	1	Cu (Platte)	2,8	0,6	100
20	2	RA ₄ 1.4571 (Platte)	0,7	0,1	99
	3	Cu (Gewebe)	4,5	0,9	9
	4	RA ₄ 1.4571 (Gewebe)	1,8	0,4	17
	5	Graphit (Platte)	1,4	0,3	76

25 Die Tabelle gibt die einstellbaren Stromdichten bei einem Kathodenpotential von -1180 mV (berechnet auf die plane Kathodenfläche) in Abhängigkeit vom Kathoden-Werkstoff an.

Alle Kathoden hatten ein Volumen von 200 x 100 x 3 mm mit einer planen Fläche von 2 dm². Das Kupfergewebe in Vergleichsbeispiel 3 30 hatte eine Oberfläche von 4500 m²/m³, das Edelstahlgewebe in Vergleichsbeispiel 4 eine Oberfläche von 8700 m²/m³.

35 Die spezifische Oberfläche (BET) des Kohlefilzes betrug >1,5 m²/g, für Graphitfilz lag sie bei <1,0 m²/g.

Bei deutlich geringerem Eigengewicht erlauben die Kohle- bzw. Graphitfilze deutlich höhere Stromdichten sowie Stromstärken. Durch läßt sich die Reduktion schneller und wirtschaftlicher gestalten als in den Vergleichsbeispielen. Dieser überraschende Effekt tritt nur an den genannten Filzen auf: Vergleichsbeispiel 5 zeigt, daß eine Graphitplatte zu wesentlich schlechteren Ergebnissen führt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Reduktion von Küpenfarbstoffen in wässriger Lösung in Gegenwart eines Mediatorsystems,
5 dadurch gekennzeichnet, daß man Kohle- oder Graphitfilz als Kathodenmaterial verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
10 als Mediator Übergangsmetalle enthaltende Komplexverbindungen einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
15 man als Mediator ein System aus Eisen (II/III), Triethanolamin und NaOH verwendet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
daß man Indigo elektrochemisch reduziert.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die elektrochemische Reduktion einer katalytischen Hydrierung des Indigos nachschaltet.
- 25 6. Verfahren zur Küpenfärbung von Textilfasern, dadurch gekennzeichnet, daß man dabei ein Verfahren gemäß Anspruch 1 einsetzt.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 96/01336

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09B67/30 D06P1/22 C25B3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09B D06P C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR,A,2 265 901 (BOMBAY TEXTILE RES ASSOC) 24 October 1975 see page 2, line 5 - page 3, line 19 ---	1-6
Y	ELECTROCHIMICA ACTA, vol. 28, no. 11, 1 January 1983, pages 1649-1654, XP000561152 OREN Y ET AL: "GRAPHITE FELT AS AN EFFICIENT POROUS ELECTRODE FOR IMPURITY REMOVAL AND RECOVERY OF METALS" see abstract ---	1-6
Y	WO,A,94 23114 (BASF AG ;SCHNITZER GEORG (DE); SUETSCH FRANZ (DE); SCHMITT MICHAEL) 13 October 1994 cited in the application see page 4, line 17 - line 41 ---	1-6 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

'&' document member of the same patent family

3

Date of the actual completion of the international search

27 August 1996

Date of mailing of the international search report

03.09.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Dauksch, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 96/01336

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,90 15182 (VEREIN FOERD FORSCH ENTW) 13 December 1990 cited in the application see abstract ---	1-6
A	DE,A,42 18 399 (RHONE POULENC RORER GMBH) 9 December 1993 see column 4, line 6 - line 9; example 1 ---	1-6
A	DE,C,235 955 (C.N.OTIN ET AL) 28 June 1911 see the whole document ---	1-6
A	FR,A,379 041 (H. CHAUMAT) 23 October 1907 see the whole document -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/01336

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR-A-2265901	24-10-75	US-A-	3953307	27-04-76
WO-A-9423114	13-10-94	DE-A-	4310122	06-10-94
		DE-A-	4315873	17-11-94
		AU-B-	6428394	24-10-94
		BR-A-	9406031	02-01-96
		CN-A-	1120357	10-04-96
		EP-A-	0692042	17-01-96
WO-A-9015182	13-12-90	AT-B-	398316	25-11-94
		AT-A-	132989	15-03-94
		DE-D-	59005612	09-06-94
		EP-A-	0426832	15-05-91
		ES-T-	2054358	01-08-94
		US-A-	5244549	14-09-93
DE-A-4218399	09-12-93	NONE		
DE-C-235955		NONE		
FR-A-379041		NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Altenzeichen
PCT/EP 96/01336

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09B67/30 D06P1/22 C25B3/04

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprässtoff (Klassifikationsystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C09B D06P C25B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der im Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	FR,A,2 265 901 (BOMBAY TEXTILE RES ASSOC) 24.Oktober 1975 siehe Seite 2, Zeile 5 - Seite 3, Zeile 19 ---	1-6
Y	ELECTROCHIMICA ACTA, Bd. 28, Nr. 11, 1.Januar 1983. Seiten 1649-1654, XP000561152 OREN Y ET AL: "GRAPHITE FELT AS AN EFFICIENT POROUS ELECTRODE FOR IMPURITY REMOVAL AND RECOVERY OF METALS" siehe Zusammenfassung ---	1-6
Y	WO,A,94 23114 (BASF AG ;SCHNITZER GEORG (DE); SUETSCH FRANZ (DE); SCHMITT MICHAEL) 13.Oktober 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 17 - Zeile 41 --- -/-	1-6

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *' A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonderer Bedeutung anzusehen ist
- *' E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *' L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie aufgeführt)
- *' O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *' P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *' T' Später Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzip oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *' X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *' Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *' &' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27.August 1996

03.09.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dauksch, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inten. Altenzeichen

PCT/EP 96/01336

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO,A,98 15182 (VEREIN FOERD FORSCH ENTW) 13.Dezember 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung ---	1-6
A	DE,A,42 18 399 (RHONE POULENC RORER GMBH) 9.Dezember 1993 siehe Spalte 4, Zeile 6 - Zeile 9; Beispiel 1 ---	1-6
A	DE,C,235 955 (C.N.OTIN ET AL) 28.Juni 1911 siehe das ganze Dokument ---	1-6
A	FR,A,379 041 (H. CHAUMAT) 23.Oktober 1907 siehe das ganze Dokument -----	1-6

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/01336

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR-A-2265901	24-10-75	US-A-	3953307	27-04-76
WO-A-9423114	13-10-94	DE-A- DE-A- AU-B- BR-A- CN-A- EP-A-	4310122 4315873 6428394 9406031 1120357 0692042	06-10-94 17-11-94 24-10-94 02-01-96 10-04-96 17-01-96
WO-A-9015182	13-12-90	AT-B- AT-A- DE-D- EP-A- ES-T- US-A-	398316 132989 59005612 0426832 2054358 5244549	25-11-94 15-03-94 09-06-94 15-05-91 01-08-94 14-09-93
DE-A-4218399	09-12-93	KEINE		
DE-C-235955		KEINE		
FR-A-379041		KEINE		

THIS PAGE BLANK (USPTO)